

3

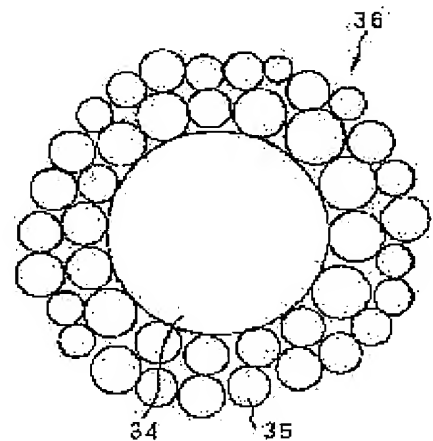
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **09-035715**(43)Date of publication of application : **07.02.1997**

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 10/40(21)Application number : **07-207360**(71)Applicant : **SONY CORP**(22)Date of filing : **24.07.1995**(72)Inventor : **KATO NAOYUKI  
YAMAMOTO YOSHIKATSU  
NIRASAWA TAKAO****(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery in which an electrode filling property is high and a high energy density is obtained and which excels in a heavy load cycle characteristic by manufacturing a positive electrode active material in which a high electrode filling property is obtained and at the same time a wide reaction area is ensured and using the obtained positive electrode active material.

**SOLUTION:** A surface of a core particle 34 comprising either one of predetermined lithium-containing compounds is covered with very fine particles 35 of a lithium-containing compound, thereby producing a composite particle 36. The composite particle is used as a positive electrode active material of a battery.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-35715

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58 10/40			H 0 1 M 4/58 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-207360

(22)出願日 平成7年(1995)7月24日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 加藤 尚之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72)発明者 山本 佳克

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

(72)発明者 荻澤 貴夫

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック内

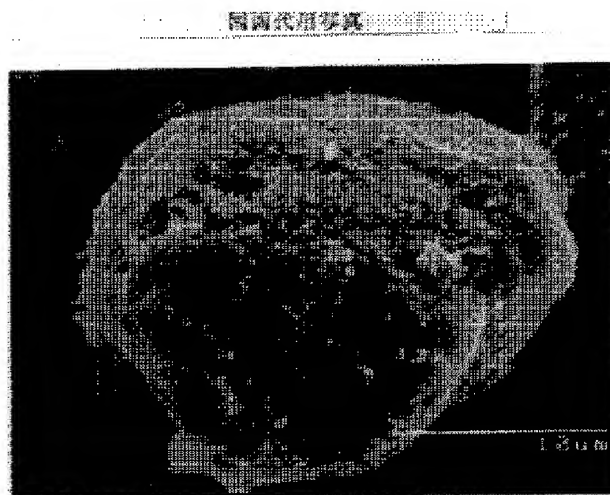
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 正極活物質の製造方法及び非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 高い電極充填性が得られるとともに広い反応面積が確保される正極活物質を製造する。また、そのような製造方法で得られた正極活物質を用いることにより、電極充填性が高く、高エネルギー密度が得られるとともに、重負荷サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を獲得する。

【解決手段】 所定のリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子34の表面を、リチウム含有化合物の微粒子35で被覆することによって複合粒子36を生成する。そして、この複合粒子を電池の正極活物質として使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ （但し、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Al、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Bi、Bから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、xは $0 < x \leq 1.2$ 、yは $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子で被覆することによって複合粒子を生成することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項2】 複合粒子の平均粒径 $r_1$ と芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_1/r_2$ が、 $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項3】 微粒子の平均粒径 $r_3$ と芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_3/r_2$ が、 $1/5$ 以下であることを特徴とする請求項2記載の正極活物質の製造方法。

【請求項4】 複合粒子に熱処理を施すことを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項5】 リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な炭素材料を負極活物質とする負極、リチウム含有化合物を正極活物質とする正極及び非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{MyO}_2$ （但し、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Al、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Bi、Bから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、xは $0 < x \leq 1.2$ 、yは $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子で被覆することによって生成された複合粒子であることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質の製造方法及びそれを用いた非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される電池に対しても高エネルギーであることが求められるようになってきている。

【0003】従来より、電子機器に使用されている二次電池としてはニッケル・カドミウム電池や鉛電池等の水溶液系の二次電池が挙げられる。しかし、これら水溶液系の二次電池は、放電電位が低く、近年要求されるエネルギー密度の向上には十分に應えられないのが実情である。

【0004】一方、最近、高エネルギー密度が得られる電池システムとして、金属リチウムやリチウム合金を負極活物質として使用するリチウム二次電池が注目され、盛んに研究が行われている。

【0005】しかしながら、この二次電池においては、金属リチウムを負極活物質として用いた場合には、負極上でリチウムが溶解、析出する際に当該負極から金属リチウムがデンドライト状に結晶成長し、ついには正極に到達して内部ショートに至るといった可能性が高い。またリチウム合金を負極活物質として用いた場合には、やはり負極上でリチウムが溶解、析出することによって負極が微細化し、負極性能の劣化が招来される。いずれにしてもリチウム二次電池は、サイクル寿命、安全性、急速充電性能等において問題点が認識され、このことが実用化に対する大きな障害となっており、一部コイン型として実用化されているに過ぎない。

【0006】そこで、このような問題点を解消するために、炭素質材料のようなリチウムイオンをドーピング・脱ドーピングすることが可能な物質を負極活物質とする非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池）の研究開発が盛んに行われている。この非水電解液二次電池では、電池系内でリチウムが金属状態で存在しないため、負極から金属リチウムがデンドライト状に結晶成長するといったこともなく、良好なサイクル特性、安全性が得られることになる。

【0007】また、このような非水電解液二次電池では、特に正極活物質として酸化還元電位の高いリチウム含有化合物を用いることにより、電池電圧が高くなり、エネルギー密度が高められる。さらに、自己放電がニッケル・カドミウム電池と比較して小さく、二次電池として非常に優れた性能を発揮する。このように炭素質材料を負極活物質とする非水電解液二次電池は、優れた特性を有することから例えば8m/mVTR、CDプレーヤー、ラップトップ・コンピューター、セルラー telefon等のポータブル用電子機器の電源として商品化が開始されている。

【0008】ところで、二次電池が用いられるポータブル用電子機器においては、機能の多様化等に伴って消費電力が増大する傾向にある。このため、電源となる電池に対しても、エネルギー密度の向上とともに重負荷サイクル特性についてもさらなる改善が求められるようになってきている。

【0009】ここで、電池の重負荷サイクル特性は電極での反応面積に大きく依存する。すなわち、電池では、電極の反応面積が大きい場合に良好な重負荷サイクル特性が得られる。

【0010】このような点から、リチウムイオン二次電池の電池形態として主に採用されている円筒型電池とコイン型電池を見ると、まず円筒型電池では、集電体となる帯状金属箔表面に電極合剤層が形成された薄膜状の正

極と負極を、セパレータを介して複数層積層し、これを巻回して形成される巻回型電極体が用いられ、いわゆるジェリーロールタイプとされている。なお、電極合剤層とは、負極の場合では、炭素質材料の粉末と結着剤を有機溶媒に分散させた負極合剤スラリーを、集電体表面に塗布、乾燥させることで形成される層である。正極の場合では、リチウム含有化合物の粉末と結着剤及び導電剤を有機溶媒に分散させた正極合剤スラリーを、やはり集電体表面に塗布乾燥させることで形成される層である。

【0011】このような薄膜状電極が複数積層された巻回電極体は、比較的反応面積が大きく得られ、急速充電が可能であるとともに長サイクル寿命が得られる。

【0012】一方、コイン型電池では、電極合剤を電池缶形状に合わせて圧縮成型することで得られるペレット状の正極と負極が、セパレータを間に挟んで積層されたかたちで電池缶内に収納される。

【0013】このようなペレット状の電極が積層された電池の場合、電極反応はセパレータに対向した正極、負極の表面から進行し易いものと考えられ、この表面から遠い部分で電極反応が遅くなる。このため、電極厚さが厚くなると、セパレータに対向した表面から遠い部分では、見かけ上の過電圧状態になり易く、活物質の劣化が進行する。このため、十分なサイクル特性や負荷特性等が得られない。

【0014】コイン型電池の反応面積を増大させるために、電極を厚さ方向に分断し、間に集電体を介在させた電極構成も考えられている。しかしながら、この場合には、電池缶容積の一部を集電体が占めることになることから、その分電極合剤の充填率が低くなり、電池容量が小さくなるといった不都合がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】このようにこれまでの非水電解液二次電池では、電極形態によってその度合いは異なるが、電極の反応面積を確保しようとする電極充填性が小さくなるといった問題があり、エネルギー密度を維持しながら重負荷特性を改善するのが非常に困難である。

【0016】そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電極を構成したときに、高い電極充填性が得られるとともに広い反応面積が確保される正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。また、そのような製造方法で得られた正極活物質を用いることにより、電極充填性が高く、高エネルギー密度が得られるとともに、重負荷サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明の正極活物質の製造方法は、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、Mは、

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Bi, Bから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $x$ は $0 < x \leq 1.2$ 、 $y$ は $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子で被覆することによって複合粒子を生成する。

【0018】なお、このようにして正極活物質を製造するに当たっては、芯粒子に微粒子が被覆した状態、すなわち複合粒子としての平均粒径 $r_1$ とその芯粒子の平均粒径 $r_2$ 及び芯粒子の回りを被覆する微粒子の平均粒径 $r_3$ が適正であることが重要である。

【0019】すなわち、複合粒子自体の平均粒径 $r_1$ とその芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_1/r_2$ が、 $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ であることが望ましく、微粒子の平均粒径 $r_3$ と芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_3/r_2$ が、 $r_3/r_2 \leq 1/5$ であるとさらに好ましい。但し、ここで言う平均粒径とはメジアン径、すなわち積算分布の50%に対する粒子径である。

【0020】また、生成された複合粒子は、その後熱処理を施すようにしても良い。

【0021】本発明の非水電解液二次電池は、このようにして製造される複合粒子を正極活物質として正極が構成される。なお、この場合、負極は、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を主体として構成される。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態について以下に説明する。

【0023】本発明の正極活物質の製造方法では、図1に示すように、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Bi, Bから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $x$ は $0 < x \leq 1.2$ 、 $y$ は $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物のいずれかよりなる芯粒子34の表面を、これらリチウム含有化合物のいずれかよりなる微粒子35で被覆することによって複合粒子36を生成する。

【0024】リチウム含有化合物よりなる芯粒子34の表面に、リチウム含有化合物よりなる微粒子35を被覆させる方法としては、高速気流中衝撃法が挙げられる。高速気流中衝撃法とは、高速気流中に、粉体と微粒子とが均一に混合されたミクスチャーを分散し、衝撃操作を繰り返すことにより、粉体に機械的熱的エネルギーを与えるようにしたものである。この作用によって粉体表面に微粒子が均一に付着した状態となり粉体が表面改質される。参考のため、微粒子によって被覆されていない $\text{LiCoO}_2$ 芯粒子の走査顕微鏡写真を図2に、 $\text{LiCoO}_2$ 微粒子によって被覆された複合粒子の走査顕微鏡写

真を図3に示す。この場合、芯粒子の平均粒径 $r_2$ と微粒子の平均粒径 $r_3$ の比 $r_3/r_2$ は0.05である。なお、芯粒子と微粒子とは、このように同じ種類のリチウム含有化合物であってもよく、異なる種類のリチウム含有化合物であってもよい。

【0025】芯粒子表面を微粒子で被覆したリチウム含有化合物の複合粒子を正極活物質として用いると以下のような効果が得られる。

【0026】すなわち、一般に粉体粒子の充填密度は、粒子径が大きくなるにつれて高くなる傾向が見られる。この傾向はリチウム含有化合物で正極を構成する場合にも当てはまり、粒子径の大きいリチウム含有化合物を用いる程、活物質充填性の高い正極が得られる。

【0027】しかし、粒子径の単純に大きいリチウム含有化合物は、電極充填性は高くできるものの、その比表面積が小さいために、電極反応に寄与する有効反応面積が小さい。したがって、このような単に粒子径の大きいリチウム含有化合物を用いる正極では、負極と対向する面から遠い部分では過電圧状態になり易く、活物質の劣化が進行する。

【0028】これに対して、芯粒子表面を微粒子で被覆したリチウム含有化合物の複合粒子は、同じ粒径の通常のリチウム含有化合物に比べて比表面積が大きい。このため、粒径を大きくすることで充填性を高めながら、電極反応に有効に寄与する反応面積も十分に確保される。したがって、この複合粉末を正極に用いると、高いエネルギーが得られると同時に重負荷特性、サイクル特性に優れた電池が実現することになる。

【0029】なお、このような作用を効果的に得るには、芯粒子に微粒子が被覆した状態、すなわち複合粒子としての平均粒径 $r_1$ とその芯粒子の平均粒径 $r_2$ 及び芯粒子の回りを被覆する微粒子の平均粒径 $r_3$ が適正であることが重要である。

【0030】すなわち、複合粒子の平均粒径 $r_1$ と芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_1/r_2$ は、 $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ であることが好ましい。 $r_1/r_2$ が1.01より小さい場合、すなわち微粒子によって形成される被覆層の占める割合が小さ過ぎる場合には、重負荷サイクル特性を十分に改善することができない。逆に $r_1/r_2$ が2よりも大きい場合、すなわち微粒子によって形成される被覆層の占める割合が大き過ぎる場合には、重負荷サイクル特性が却って悪くなる。

【0031】また、微粒子の平均粒径 $r_3$ と芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_3/r_2$ は $1/5$ 以下であることが好ましい。 $r_3/r_2$ が $1/5$ より大きい場合、すなわち芯粒子の粒径に対して微粒子の粒径が大き過ぎる場合には、芯粒子と微粒子の間に隙間が大きく空き、複合粒子構造が壊れる可能性が高い。

【0032】このうち芯粒子の平均粒径 $r_2$ は、具体的には $3 \mu\text{m} \leq r_2 \leq 30 \mu\text{m}$ であるのが取扱い上望まし

い。

【0033】なお、芯粒子表面を微粒子で被覆したリチウム複合酸化物の複合粉末には、さらに適度な温度で熱処理を施すようにしても良い。これにより、複合粉末の導電性等の特性が改善され、正極活物質としてさらに優れたものになる。

【0034】本発明の非水電解液二次電池は、以上のようにして作製されるリチウム含有化合物を正極活物質として使用する。したがって、高い電極充填性が得られるとともに電極反応面積が十分に確保され、高いエネルギー密度が得られるとともに良好な重負荷サイクル特性が得られる。

【0035】一方、電池の負極活物質としては、リチウムやリチウム合金、リチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な炭素材料が用いられる。この炭素材料としては、 $2000^\circ\text{C}$ 以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料、あるいは結晶化しやすい原料を $3000^\circ\text{C}$ 近くの高温で熱処理することで得られる人造黒鉛や天然黒鉛等の高結晶性炭素材料が用いられる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。特に、(002)面の面間隔が $0.370 \text{ nm}$ 以上、真比重が $1.70 \text{ g/cc}$ 未満であり、且つ空気気流中における示差熱分析で $700^\circ\text{C}$ 以上に発熱ピークを有しないといった特性を有する炭素材料が好適である。

【0036】また、電解液としては、リチウム塩を支持電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。

【0037】有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等が使用可能である。

【0038】支持電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等が挙げられる。

【0039】

【実施例】本発明の実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0040】作製した電池の構成

後述の各実験例において作製した電池の構造を図4に示

す。

【0041】この非水電解液二次電池は、図4に示すように、負極集電体10に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体11に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セパレータ3を介して巻回し、この巻回体を上下に絶縁体4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。

【0042】前記電池缶5には電池蓋7が封口ガasket 6を介してかしめることによって取付けられ、それぞれ負極リード12及び正極リード13を介して負極1あるいは正極2と電氣的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。

【0043】そして、本実施例の電池では、前記正極リード13は電流遮断機構を有する安全弁装置8に溶接されて取付けられ、この安全弁装置8を介して電池蓋7との電氣的接続が図られている。

【0044】このような構成を有する電池において、電池内部の圧力が上昇すると、前記安全弁装置8が押し上げられて変形する。すると、正極リード13が安全弁装置8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

#### 【0045】実施例1

まず、次のようにして正極活物質を生成した。

【0046】炭酸コバルトと炭酸リチウムを、 $\text{Li}/\text{Co}$ 比=1となるように混合し、空气中、温度900℃で5時間焼成した。この焼成物についてX線回折測定を行った結果、JCPDSカードにおける $\text{LiCoO}_2$ の回折パターンと良く一致していた。この $\text{LiCoO}_2$ を粉碎することで、平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ の芯粒子と平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ の微粒子を得た。そして、この $\text{LiCoO}_2$ 芯粒子の表面に、 $\text{LiCoO}_2$ 微粒子を高速気流中衝撃法によって被覆し、 $\text{LiCoO}_2$ の複合粒子を作製した。作製された複合粒子の平均粒径は5.9 $\mu\text{m}$ であった。なお、この平均粒径は、体積基準のメジアン径であり、レーザー回折粒度計（堀場製作所社製商品名LA-50）で測定した。

【0047】そして、この $\text{LiCoO}_2$ の複合粒子を正極活物質として以下のようにして正極を作製した。

【0048】 $\text{LiCoO}_2$ の複合粒子91重量%、導電剤としてグラファイト6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることで正極合剤スラリーを調製した。

【0049】この正極合剤スラリーを正極集電体11となるアルミニウム箔の両面に塗布、乾燥した後、ローラプレス機で圧縮成型することで帯状正極2を作製した。

【0050】次に、負極活物質を生成した。

【0051】出発原料に石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を10～20%導入（酸素架橋）した後、

不活性ガス中、温度1000℃で焼成した。その結果、ガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化性炭素材料が得られた。

【0052】この難黒鉛化性炭素材料を負極活物質として以下のようにして負極1を作製した。

【0053】炭素材料90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量%を混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。

【0054】そして、この負極合剤スラリーを、負極集電体10となる銅箔の両面に塗布、乾燥した後、ローラプレス機で圧縮成型することで帯状負極1を作製した。

【0055】以上のようにして作製した帯状負極1と正極2を、セパレータとなる厚さ25 $\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムを介して積層し、多数回巻回することで渦巻式電極体を作製した。

【0056】次に、この渦巻式電極体をニッケル鍍金を施した鉄製の電池缶5に収納し、この渦巻式電極体の上下両面に絶縁板4を配置した。そして、正極2、負極1の集電を行うために、正極集電体11からアルミニウム製の正極リード13を導出して電流遮断装置を有する安全弁装置8に溶接し、負極集電体10からニッケル製の負極リード12を導出して電池缶5に溶接した。

【0057】その後、電池缶5の中にプロピレンカーボネート50容量%とメチルエチルカーボネート50容量%の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モルなる濃度で溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布したガasket 6を介して電池蓋7と電池缶5をかしめることで固定し、直径18mm、高さ65mmの円筒型電池を作製した。

#### 【0058】実施例2

正極活物質を生成するに際して、芯粒子として平均粒径が15.1 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を、微粒子として平均粒径が0.7 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を用い、平均粒径が18.4 $\mu\text{m}$ の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0059】実施例3

正極活物質を生成するに際して、芯粒子として平均粒径が30.3 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を、微粒子として平均粒径が3.0 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を用い、平均粒径が34.0 $\mu\text{m}$ の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0060】実施例4

正極活物質を生成するに際して、芯粒子として平均粒径が30.3 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を、微粒子として平均粒径が0.7 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を用い、平均粒径が33.4 $\mu\text{m}$ の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0061】比較例1

平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0062】比較例2

平均粒径が $15.1\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0063】比較例3

平均粒径が $30.3\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0064】このようにして作製した電池について、充電電圧 $4.20\text{V}$ 、充電電流 $1000\text{mA}$ 、充電時間 $2.5$ 時間なる条件で充電を行い、放電電流 $1200\text{mA}$ 、終止電圧 $2.75\text{V}$ なる条件で放電を行うといった重負荷放電条件での充放電サイクルを繰り返し行い、初回の放電容量（初期放電容量）と $200$ サイクル目の放電容量の比（容量維持率）を求めた。初期放電容量及び容量維持率の測定結果を表1に示す。

#### 【0065】

【表1】

	複合粉末の 平均粒径 $r1[\mu\text{m}]$	芯粒子の 平均粒径 $r2[\mu\text{m}]$	微粒子の 平均粒径 $r3[\mu\text{m}]$	$r1/r2$	$r3/r2$	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実施例1	5.9	3.0	0.1	1.967	0.033	1110	84
実施例2	18.4	15.1	0.7	1.219	0.046	1170	90
実施例3	34.0	30.3	3.0	1.122	0.099	1130	84
実施例4	33.4	30.3	0.7	1.102	0.023	1140	86
比較例1	-	3.0	-	-	-	1080	87
比較例2	-	15.1	-	-	-	1085	80
比較例3	-	30.3	-	-	-	1060	75

【0066】表1において、まず微粒子で被覆していない $\text{LiCoO}_2$ をそのまま正極活物質として用いた比較例1～比較例3の電池を比べると、この場合、正極活物質の平均粒径が大きくなる程、重負荷放電条件下での容量維持率が劣化してくることがわかる。

【0067】これに対して、微粒子で被覆した $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用いた実施例1～実施例4を比べると、正極活物質の平均粒径が $34.0\mu\text{m}$ である実施例3の電池や正極活物質の平均粒径が $33.4\mu\text{m}$ である実施例4の電池でも重負荷放電条件下において十分な容量維持率が得られている。

【0068】このことから、微粒子で被覆された $\text{LiCoO}_2$ は、平均粒径が大きいものであっても電池に良好な重負荷サイクル特性を付与でき、電極充填性と重負荷放電特性の両立を可能にするものであることがわかった。

#### 【0069】実施例5

次のようにして正極活物質を生成した。

【0070】酸化コバルト、酸化ニッケル及び水酸化リチウムを $\text{Li}/\text{Ni}/\text{Co}$ 比 $=1/0.8/0.2$ となるように混合し、酸素存在雰囲気下、温度 $750^\circ\text{C}$ で $5$ 時間焼成することで、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を生成した。

【0071】この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を粉砕することで、平均粒径 $15.1\mu\text{m}$ の芯粒子を得た。そして、この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の芯粒子の表面に、平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ の微粒子を高速気流中衝撃法によって被覆し、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ と $\text{LiCoO}_2$ の複合粒子を作製した。

$\text{LiCoO}_2$ の複合粒子を作製した。なお、この複合粒子の平均粒径は $18.6\mu\text{m}$ であった。

【0072】このようにして生成された複合粒子を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0073】実施例6

次のようにして正極活物質を生成した。

【0074】二酸化マンガン $1$ モルと炭酸リチウム $0.25$ モルを混合し、空气中、温度 $850^\circ\text{C}$ で $5$ 時間焼成することで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を生成した。

【0075】この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を粉砕することで、平均粒径 $15.1\mu\text{m}$ の芯粒子を得た。そして、この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の芯粒子の表面に、平均粒径が $0.7\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ の微粒子を、高速気流中衝撃法によって被覆し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{LiCoO}_2$ の複合粒子を作製した。なお、複合粒子の平均粒径は $18.5\mu\text{m}$ であった。

【0076】このようにして生成された複合粒子を正極活物質として用いること以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0077】比較例4

平均粒径が $15.1\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

#### 【0078】比較例5

平均粒径が $15.1\mu\text{m}$ の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。



【0079】以上のようにして作製された電池について、上述と同様にして、重負荷放電条件での初期放電容量、200サイクル目放電容量を測定し、容量維持率を

求めた。その結果を表2に示す。

【0080】

【表2】

	複合粉末の 平均粒径 $r_1[\mu\text{m}]$	芯粒子の 平均粒径 $r_2[\mu\text{m}]$	微粒子の 平均粒径 $r_3[\mu\text{m}]$	$r_1/r_2$	$r_3/r_2$	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実施例5	18.6	15.1	0.7	1.232	0.046	1175	90
実施例6	18.5	15.1	0.7	1.225	0.046	930	86
比較例4	-	15.1	-	-	-	1100	82
比較例5	-	15.1	-	-	-	870	80

【0081】表2からわかるように、微粒子で被覆された $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ あるいは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極活物質として用いた実施例5、実施例6の電池は、微粒子を被覆させていない $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ あるいは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をそのまま正極活物質として用いた比較例4、比較例5とそれぞれ比較して、いずれも大きな初期容量が得られ、容量維持率が高い値になっている。

【0082】このことから、 $\text{LiCoO}_2$ に限らず、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ についても、微粒子で被覆することは、正極としての性能を高める上で有効であることがわかった。

【0083】複合粒子の平均粒径 $r_1$ 、芯粒子の平均粒

径 $r_2$ 及び微粒子の平均粒径 $r_3$ の検討

正極活物質を生成するに際して、芯粒子、微粒子として表3に示す平均粒径の $\text{LiCoO}_2$ を用いて、同表に示す平均粒径の複合粒子を生成したこと以外は実施例1と同様にして円筒型電池を作製した。

【0084】そして、作製された電池について、上述と同様にして重負荷放電条件での初期放電容量、200サイクル目放電容量を測定し、容量維持率を求めた。その結果を表3に示す。

【0085】

【表3】

	複合粉末の 平均粒径 $r_1[\mu\text{m}]$	芯粒子の 平均粒径 $r_2[\mu\text{m}]$	微粒子の 平均粒径 $r_3[\mu\text{m}]$	$r_1/r_2$	$r_3/r_2$	初期容量 [mAh]	容量 維持率 [%]
実験例1	25.3	15.1	0.7	1.675	0.046	1150	86
実験例2	21.5	15.1	0.7	1.424	0.046	1160	88
実験例3	15.3	15.1	0.1	1.013	0.007	1120	87
実験例4	20.1	15.1	3.0	1.331	0.199	1140	85
実験例5	21.2	15.1	4.3	1.404	0.285	1120	82
実験例6	15.2	15.1	0.1	1.006	0.007	1095	80
実験例7	8.3	3.0	0.1	2.767	0.033	1080	78

【0086】表3に示すように、複合粒子の平均粒径 $r_1$ と芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_1/r_2$ が1.01未満である実験例6の電池やこの値が2を越える実験例7の電池は、他に比べて容量維持率が低い値になっている。このことから、 $r_1/r_2$ は $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ の範囲内にあるのが望ましいことがわかる。

【0087】また、 $r_1/r_2$ がこの範囲内であっても、微粒子の平均粒径 $r_3$ と芯粒子の平均粒径 $r_2$ の比 $r_3/r_2$ が $1/5$ を越える実験例5の電池も、十分な容量維持率であるとは言えない。

【0088】したがって、複合粒子を生成するに際しては、 $r_1/r_2$ が $1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$ の範囲内になり、また $r_3/r_2$ が $1/5$ 以下となるように、芯粒子及び微粒子の平均粒径や高速気流中衝撃法の条件を設定することが好ましいことがわかる。

【0089】なお、本実施例においては、 $\text{LiCoO}_2$

$\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をリチウム含有化合物として用いたが、この他、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、MはTi、V、Cr、Mn、Fe、Al、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Bi、Bから選ばれた少なくとも一種を表し、 $x$ は $0 < x \leq 1.2$ 、 $y$ は $0 < y < 1$ である）で表されるリチウム含有化合物を用いた場合でも同様の効果が得られることは実験により確認されている。

【0090】また、本実施例では、正極活物質を円筒型電池に適用したが、角型、扁平型、コイン型、ボタン型の電池に適用した場合でも同様の効果が発揮されるのは勿論である。

【0091】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の正極活物質の製造方法では、所定のリチウム含有化



合物からなる芯粒子の表面に、リチウム含有化合物からなる微粒子を被覆する。このようにして製造された正極活物質を非水電解液二次電池に適用すると、正極での電極充填性を高めながら大きな反応面積を確保することができ、エネルギーが高く、重負荷サイクル特性に優れた二次電池が獲得できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 芯粒子表面に複合粉末が被覆した状態を示す模式図である。

【図2】  $\text{LiCoO}_2$  芯粒子の粒子構造を示す走査顕微鏡

鏡写真である。

【図3】  $\text{LiCoO}_2$  複合粉末の粒子構造を示す走査顕微鏡写真である。

【図4】 本発明を適用した非水電解液二次電池の1構成例を示す縦断面図である。

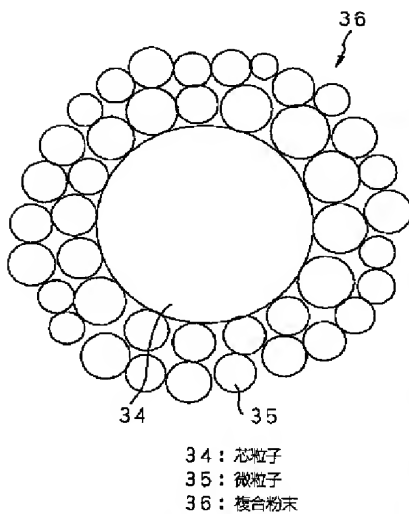
【符号の説明】

34 芯粒子

35 微粒子

36 複合粉末

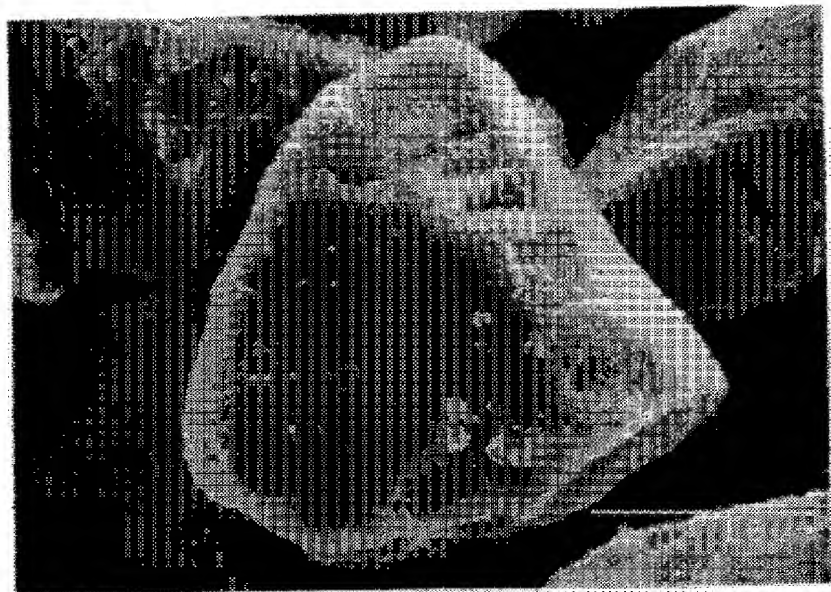
【図1】



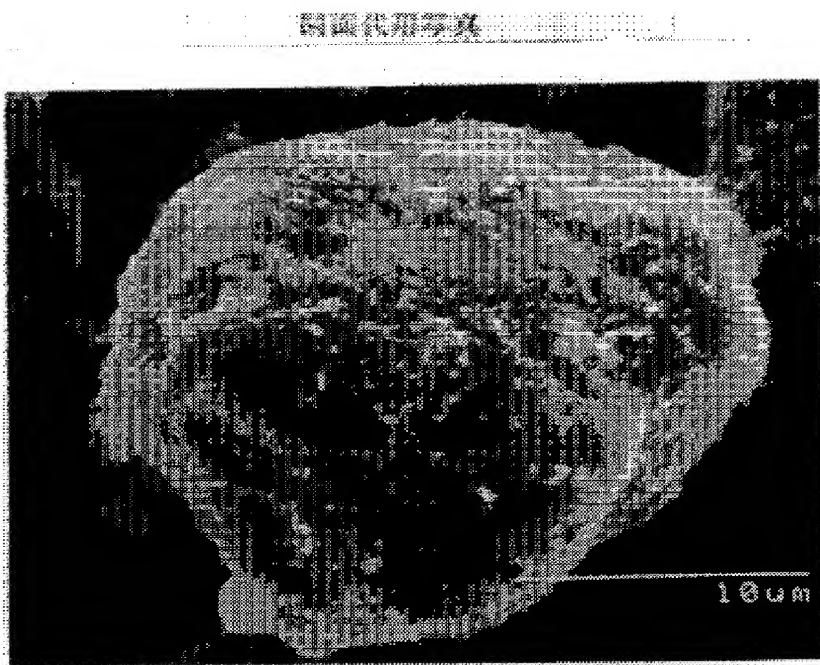
複合粉末の模式図

【図2】

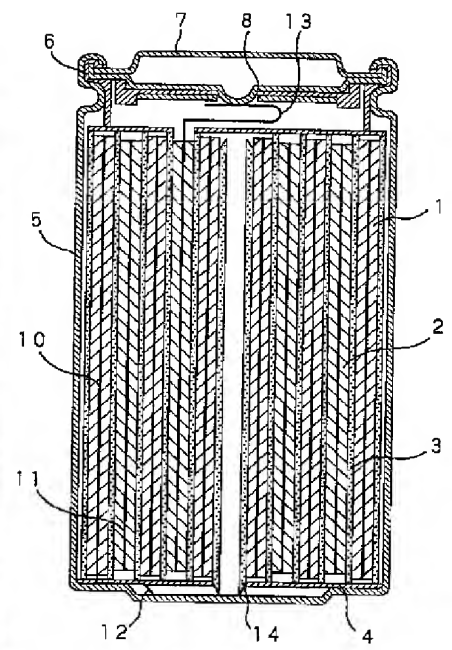
図面代用写真



【図3】



【図4】



電池の横断面図